

First Hit

Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Nov 1, 1988

PUB-NO: JP363264686A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63264686 A

TITLE: RESIST INK

PUBN-DATE: November 1, 1988

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KIKUCHI, SHIGEO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOYO INK MFG CO LTD

APPL-NO: JP62099120

APPL-DATE: April 22, 1987

US-CL-CURRENT: 524/398

INT-CL (IPC): C09D 11/10; C09D 11/10

## ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a resist ink for lithography or letterpress printing which has excellent flowability, transferability and wettability with a pigment and gives a smooth ink film free of a pin hole, an eye hole, etc., and which comprises a particular coupling agent.

CONSTITUTION: At least one member selected from among silane, titanate and aluminum coupling agents (e.g., vinyltriethoxysilane, isopropyltriisostearoyl titanate, alkyl acetoacetate, aluminum diisopropylate, etc.) is incorporated in an actinic energy raythermoset resist ink for lithography or letterpress printing. In general, the lithography or letter press printing can meet the requirement for line fining, but since the film is thin, attention must be drawn to a pin hole, an eye hole, etc. in such printing. The resist ink contg. the coupling agent is excellent in printing properties, i.e., flowability, transferability and wettability with a pigment, gives a smooth ink film and can prevent occurrence of a pin hole, an eye hole, etc.

COPYRIGHT: (C)1988, JPO&amp;Japio

First Hit☐ **Generate Collection** **Print**

L23: Entry 46 of 50

File: DWPI

Nov 1, 1988

DERWENT-ACC-NO: 1988-351342

DERWENT-WEEK: 198849

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Etching resist ink compsn. - contg. silane, titanate and/or aluminium  
coupling agent(s)

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

TOYO INK MFG CO

CODE

TOXW

PRIORITY-DATA: 1987JP-0099120 (April 22, 1987)

**Search Selected****Search ALL****Clear**

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 63264686 A

November 1, 1988

008

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 63264686A

April 22, 1987

1987JP-0099120

INT-CL (IPC): C09D 11/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63264686A

BASIC-ABSTRACT:

Ink compsn. printed lithographically or relief printed and hardened by irradiating with active energy rays is blended with silane coupling agent, titanate coupling agent or Al coupling agent.

The ink compsn. is any used in conventional resist ink compsn. comprising (A) 10-80 wt.% polymer or prepolymer (e.g., copolymer or terpolymer of monomer(s) (e.g., styrene, methylvinyl ether or methyl methacrylate) and maleic anhydride, etc.) and (B) 20-90 wt.% monomer contg. an ethylenically unsatd. gp. and opt. (C) pigment, plasticiser, surfactant, defoaming agent, etc. The coupling agent is pref. silane coupling agent (e.g., vinyl ethoxy silane, vinyl tris(beta-methoxyethoxy) silane, beta-(3,4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxy, etc.), titanate (e.g., isopropyltridecylbenzene -sulphonyl titanate, isopropyltriisostearyl titanate, isopropyl tris(dioctyl-pyrophosphate) titanate, etc.) or Al cpd. (e.g., alkylacetate Al diisopropylate, etc.).

USE/ADVANTAGE - The ink compsn. is used for preparing printed circuit board. It has high printability (e.g., fluidity, transferability and wettability with the substrate ) to provide printed film having high smoothness which is free from

pinholes.

TITLE-TERMS: ETCH RESIST INK COMPOSITION CONTAIN SILANE TITANATE ALUMINIUM COUPLE AGENT

DERWENT-CLASS: A89 E11 E12 G02 L03

CPI-CODES: A08-M01C; A08-M01D; A11-C02B; A12-E07A; E05-E01; E05-E02D; E05-G09D; E05-L01; E11-P; G02-A04A; G02-A05B; L03-H04E4;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A422 A921 A923 A960 B415 B701 B702 B713 B720 B813  
B815 B831 B832 C710 G011 G012 G013 G100 H4 H401  
H481 H716 H722 H8 J011 J171 K431 M210 M213 M220  
M222 M224 M225 M231 M232 M240 M250 M262 M272 M281  
M282 M283 M315 M320 M331 M342 M361 M411 M510 M520  
M530 M531 M540 M630 M782 M903 Q332 Q338 Q454

Registry Numbers

3102R 1678D

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

A313 A960 C710 H4 H401 H481 H8 J0 J011 J2  
J271 J5 J581 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216  
M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233  
M272 M282 M313 M321 M331 M342 M382 M391 M411 M510  
M520 M530 M540 M782 M903 M904 Q332 Q338 Q454

Markush Compounds

198849-E1902-M

Registry Numbers

3102R 1678D

Chemical Indexing M3 \*03\*

Fragmentation Code

B414 B614 B712 B713 B720 B741 B742 B743 B752 B831  
C017 D022 D130 F012 F100 H100 H102 H182 H183 H498  
H581 H582 H602 H681 H713 H716 H721 M210 M211 M212  
M213 M231 M250 M272 M281 M282 M283 M311 M312 M313  
M320 M321 M322 M323 M332 M342 M351 M361 M373 M383  
M391 M392 M393 M411 M510 M511 M520 M521 M530 M540  
M782 M903 M904 Q332 Q338 Q454

Ring Index

00012 00712

Markush Compounds

198849-E1901-M

Registry Numbers

3102R 1678D

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 5188U; 5291U ; 5398U ; 5401U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0038 0205 0212 0069 0072 0231 0304 0305 0306 0307 0500 0501 0502 0503  
3011 3012 3013 3014 0535 0536 0537 0538 0878 0879 0880 0881 1415 1416 1417 1418  
2009 2016 2020 2194 2198 2208 2231 2271 2273 2307 2321 2493 2657 3252 2660 2661  
2662 2740 2812

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-264686

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 09 D 11/10

識別記号

1 0 7  
P T R

庁内整理番号

8721-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 レジストインキ

⑯ 特 願 昭62-99120

⑰ 出 願 昭62(1987)4月22日

⑱ 発 明 者 菊 池 重 雄 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑲ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号

## 明 細 書

1. 発明の名称 レジストインキ

2. 特許請求の範囲

1. 平版または凸版を使用して印刷される活性エネルギー線硬化型レジストインキにおいて、シラン系、チタネート系およびアルミニウム系から選ばれる少なくとも1種のカップリング剤を含有することを特徴とするレジストインキ。

2. 樹脂凸版を使用するドライオフセット印刷用である特許請求の範囲第1項記載のレジストインキ。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、紫外線等の活性エネルギー線で硬化するレジストインキに関し、さらには印刷配線基板の製造に好適な、平版、凸版方式のレジストインキに関するものである。

(従来の技術)

通常、印刷配線基板は、超高精密の配線板以外はほとんど印刷法によって製造されている。通常、スク

リーン印刷法が多く、他にいくつかの印刷法が紹介されている。なお、超高精密度基板の製造方法として、ドライフィルム法が採用されている。これはポリエステルフィルム等のベース上に、感光性樹脂組成物が塗布されたドライフィルムを銅張り積層板に積層(ラミネート)し、ネガフィルムを密着露光することによってエッチングレジスト膜を形成する写真方式の方法である。従って、高密度のパターン形成システムであるが、生産能力が2~4枚/分と低く、材料費も印刷法に比べるとおおよそ6倍程度高いため、コストパフォーマンスの高い方法とは言い難い。

印刷法による印刷配線基板は、切断、研磨、水洗、乾燥された銅張り積層板に、エッチングレジストパターンを形成し、エッチング、水洗した後、エッチングレジストインキを除去し、ソルダーレジストパターンを形成し、次にマーキングパターンを形成し、ガイド穴開けやプレスされて、製造されている。

スクリーン印刷法による印刷配線基板の製造は、一般的なシステムとして普及している。この方法は比較的高い熟練技能が要求される難易度の高いシス

テムである。使用される版材が、織維状のメッシュ版であり、供給される銅張り積層板に、スキージによって画線を印刷する。そのため、厚い印刷皮膜が得られるものの、版の伸び等により寸法精度が劣ることが多い。再現される線幅が通常300～600 $\mu$ m程度の解像力が限界とされている。また、不安定要素が多いため、不良率が高いという欠点がある。

スクリーン印刷法以外にも、水なし平版印刷法や凸版印刷法等が知られている。水なし平版印刷法は、金属ベースの支持体に感光層、シリコンゴム層を積層した平版または層間に薄い弾性層を備えた平版を用い、紫外線硬化型または熱硬化型レジストインキを、銅張り積層板に印刷する方法である。非画線部を形成するシリコンゴム層のインキ反撥性および画線部のインキ受理性が必ずしも満足されるものとは言い難い。また、版式が平版であるため、画線部のインキ受理性に限界があり、かつ高粘度インキを使用するため、ピンホール等が発生し易い方法である。

ピンホール等の発生を除去する目的で、銅張り積

層板の表面に下引き層を予め印刷または塗布したり、あるいはエッチングレジストパターンを2度刷りである重ね刷りを行う方法が紹介されている。

また、湿し水を使用する平版印刷法も知られているが、水なし平版と同様にレジスト皮膜が十分ではなく、さらに湿し水を用いることによる印刷管理に熟練を必要とする。

樹脂凸版を使用するドライオフセット印刷法も知られている。この方法は、平版印刷法と異なり、湿し水の管理という問題もなく、また平版印刷法に比べレジスト皮膜の厚さも確保し易いという効果がある。また、スクリーン印刷法に比べ高い精度のパターン形成が可能であるという利点もある。

以上のように各種印刷法による印刷配線基板の製造方法が紹介されているが、これらの方法は、主としてエッチングレジストパターンの形成を対象としている。

なお、紫外線硬化型レジストインキを使用するレジストパターン形成法は知られており、高速硬化、無公害等の利点を有する。

従来の紫外線等の活性エネルギー線硬化型エッチ

ングレジストインキを使用したプリント配線板の製造工程は、銅張積層板等の基板の上に紫外線硬化性インキをスクリーン印刷等により印刷し、紫外線乾燥装置でインキを硬化させた後、所望の回路パターンをエッチング液である塩化第2鉄や塩化第2銅等でエッチングする。次にパターン上に被着されているインキを剥離させるには常温で濃度1%～5%の苛性ソーダ溶液の中に基板を浸漬するかあるいはスプレー式に溶液を当ててインキを剥離し、レジストパターンに対応した回路を形成する。

紫外線硬化型エッチングレジスト用インキは、高速硬化、無公害、無加熱、高信頼性といった優れた性能を持っていることから、その使用量が増加している。

ここ数年来、電気機器、電子機器の小型化、高性能化が急速に進展し、プリント配線基板の配線の細線化、かつより高い信頼性が要請されており、エッチングレジスト用インキに対してもより細かい配線パターンのエッチング加工の可能なもの、かつより高い信頼性が望まれている。

従来の紫外線硬化型レジスト用インキによるレジ

スト形成としてはスクリーン印刷法が主流をなしているが、この方法では得られるパターンの解像度が最高でも、線巾150～200 $\mu$ mであるため、パターンの微細化が益々進められている今日、要望されるような高解像度レジストパターンの形成に答えられなくなりつつある。150 $\mu$ m以下のレジストパターンの形成には、コストが極めて高く、作業性も劣るドライフィルム法に頼らざるを得ないのが、現状である。

従って、今後レジストパターンの細線化、経済的な量産方法として、平版印刷や凸版印刷方式が注目されている。

平版印刷や凸版印刷方式によるエッチングレジストインキを例に挙げれば、アルカリ可溶を目的にカルボキシル基またはカルボン酸無水物基を有するハーフエステルをインキ成分のプレポリマー、オリゴマーおよびまたはモノマーを使用する。このような極性の強い成分を使用している為、インキの流動性、転移性が劣化し、インキ皮膜が均一でなくなる。その為、エッチングの際にパターン部の線細りやピンホール、アイホール等が発生しやすく、歩留まりの

低下を来すという欠点があった。この原因としては、必ずしも明確ではないが、レジストインキに使用されている顔料や銅張り積層板との関係等が影響しているものと思われる。

ソルダーレジストインキについては、エッチングレジストインキと異なり、除去されない為、耐久性、硬度、耐薬品性等が要求される。それと共に、エッチングレジストパターンと同様に、ピンホール、アイホール等があってはならない。

(発明が解決しようとする問題点)

平版印刷や凸版印刷方式は、細線化に対応できるが、一般に皮膜が薄い為、ピンホール、アイホール等への配慮が必要となる。従って、本発明は、印刷適性、すなわち流動性、転移性や顔料との濡れ性に優れ、インキ皮膜の平滑性を有し、ピンホール、アイホール等の発生を防止し得るレジストインキを提供するものである。

(発明の構成)

(問題点を解決するための手段)

本発明は、平版または凸版を使用して印刷される活性エネルギー線硬化型レジストインキにおいて、

ンキ転移性が劣化し、印刷したインキ皮膜の転移性は、通常のオフセット印刷と比較するとはなばだ劣るレベルにある。

ソルダーレジストインキについては、その耐性の面から、カルボキシ基またはカルボン酸無水物基を有する成分は使用せず、一般に好適とされるビヒクルは、エポキシアクリレート等が使用される。これ等のビヒクルは、顔料との濡れ性は極めて悪く、オフセット印刷した場合、上述したエッチングレジストインキと同様にインキ転移性はなばだ劣るレベルにある。

本発明においては、カップリング剤を使用することにより、顔料—樹脂(ビヒクル)の濡れ性、流動性が向上し、さらには印刷されたインキ皮膜は均一にレベリングし、エッチング加工やソルダー加工に優れている。

なお、レジストインキに、シランカップリング剤を添加することは知られているが、平版印刷や凸版印刷のレジストインキに添加すること、これらの印刷の為のインキとして、薄い皮膜でもピンホール、アイホール等の少ない印刷が可能とすること、を見

シラン系、チタネート系およびアルミニウム系から選ばれる少なくとも1種のカップリング剤を含有するレジストインキである。さらにはドライオフセット印刷法のレジストインキを提供するものである。

本発明は、重合性不飽和二重結合を有するプレポリマー、オリゴマーおよびまたはモノマーを含み、さらに必要に応じて、重合性不飽和二重結合を有しない樹脂、顔料、ラジカル重合開始剤を含む活性エネルギー線硬化型レジストインキであり、シラン系、チタネート系およびアルミニウム系から選ばれる少なくとも1種のカップリング剤を含有するレジストインキである。

カップリング剤を含有することにより、顔料との濡れ性、流動性や転移性を含む印刷適性の改善がなされ、均一なインキ皮膜が得られる様になり、平版印刷や凸版印刷においても、ピンホール、アイホール等の少ない印刷が可能とするものである。

カルボキシ基またはカルボン酸無水物基を有する皮膜形成成分を有するエッチングレジストインキの場合、顔料との濡れ性、またはオフセット印刷機にて印刷した場合、ローラ間、版—ブラン間でのイ

出したものである。

本発明のレジストインキが適用される銅張り積層板としては、民生用だけでなく、本発明のレジストインキが、高解像度のものが得られるため、産業用をも対象とするものである。また、銅張り積層板はリジッドなものは勿論、フレキシブルな基板も本発明のレジストインキは対象とするものである。

本発明に係わる活性エネルギー線硬化型レジストインキとしては、紫外線、電子線などの活性エネルギー線照射で硬化するインキであり、重合性不飽和二重結合を有するプレポリマー、オリゴマーおよびまたはモノマーを主体とするインキ、重合性不飽和二重結合を有しない樹脂および重合性不飽和二重結合を有するモノマーを主体とするインキ、重合性不飽和二重結合を有するプレポリマーを主体とするインキなどが例示できる。さらに、該インキはレジストとなるものであり、エッチングレジストやソルダーレジストなどのためのインキである。従って、エッチングレジストの場合、後工程でアルカリや有機溶剤によって溶解または膨潤除去されるため、形成されたレジストはアルカリや有機溶剤によって除去

できるものでなければならない。このような用途においては、一般にプレポリマーまたは樹脂成分として、カルボキシル基またはカルボン酸無水物基を含有させる。また、ソルダーレジストインキでは、除去されることなく、一般に耐薬品性等の耐性が要求される。従って、ソルダーレジストインキには、カルボキシル基またはカルボン酸無水物基を残る成分は使用しない。

本発明で使用されるカップリング剤としては、表面改質等に用いられているものであり、シラン系、チタネート系またはアルミニウム系のカップリング剤である。好ましくは、シラン系またはチタネート系カップリング剤である。これらのカップリング剤の1例を挙げる。

ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシ・エトキシ)シラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロビルトリメトキシシラン、N- $\beta$ (アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシラン、N- $\beta$ (アミノエチル)- $\gamma$ -ア

ミノプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルメチルジクロロシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロビルトリエトキシシラン、イソプロビルトリイソステアロイルチタネート、イソプロビルトリデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロビルトリス(ジオクチルバイロホスフェート)チタネート、テトライソプロビルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、トリス(ジオクチルバイロホスフェート)エチルチタネート、アルキルアセトアセテート・アルミニウム・ジイソプロレート等である。

エッチングレジストインキに使用される組成は、従来から知られているインキが使用できるが、それらの具体的な例としては、スチレン、メチルビニルエーテル、メタクリル酸メチルのような単量体と無水マレイン酸との二元系ないしは三元系共重合体(通常無水マレイン酸含有量が10~50モル%のもの)、ないしはこれら共重合体と各種アルコール類との反応で生成するハーフエステル化物がある。

さらにアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、あるいはフタル酸無水物またはシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物と $\beta$ -ヒドロキシエチルアクリレートないしは $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応で生成するハーフエステル化物、といったカルボキシル基を有する単量体を重合することにより得られる重合体、あるいはこれら単量体とメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチルといったメタクリル酸エステル類、あるいはスチレン、アクリロニトリル等の単量体との共重合体などを挙げるができる。

または、ロジンに対し無水マレイン酸のような不

飽和ジカルボン酸を付加させた樹脂、さらには該樹脂に水酸基およびラジカル重合可能な不飽和二重結合を有する化合物を反応させて得られた樹脂(プレポリマー)が挙げられる。その他、ロジン変性アクリレート等も使用できる。

なお、上述の無水マレイン酸との共重合体からハーフエステル化物を形成するための各種アルコール類としてはメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、n-ラウリルアルコール、n-ステアリルアルコール、シクロヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどを挙げるができる。

さらに、プレポリマーとしては活性エネルギー線硬化型組成物として一般に知られているエポキシアクリレート、油変性アルキッドアクリレート、不飽和ポリエステルなどを使用することもできる。また、樹脂としてはエポキシ樹脂、エポキシエステル樹脂、アルキッド樹脂、石油樹脂、繊維素誘導体、ロジンなどを使用することができる。

ソルダーレジストインキにおいては、エポキシアクリレート、油変性アルキッドアクリレート、不飽和ポリエステル等のプレポリマーおよびまたは下記のカルボキシル基を有しないモノマーが使用される。

また本発明で使用するモノマーとしては、エチレン性不飽和基を1個有する単量体であり、カルボキシル基含有単量体およびまたはカルボキシル基を含有しない単量体である。

カルボキシル基を含有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸などの単量体、あるいはフタル酸無水物またはシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物と $\beta$ -ヒドロキシエチルアクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシエチルメタクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシプロピルアクリレート、 $\beta$ -ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシル基含有アクリレートもしくはメタクリレートとの反応で生成するハーフエステル化反応物で分子中に1個のカルボキシル基を有する単量体などを挙げることができる。

また、カルボキシル基を含有しない単量体としては、

-アリルベンゾイン等のベンゾイン系増感剤、ベンゾフェノン、p-メチルベンゾフェノン、p-クロロベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、アセトフェノン等のアリールケトン系増感剤、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、p-ジメチルアミノアセトフェノン等のジアルキルアミノアリールケトン系増感剤、チオキサントン、キサントンおよびそのハロゲン置換体等の多環カルボニル系増感剤が挙げられ、これらの単独もしくは適宜組み合わせにより用いることもできる。これらの光増感剤はインキ中に0~30重量%の範囲で用いることができるが、好ましくは0~15重量%の範囲であることが望ましい。

本発明のインキ組成の1例を挙げると、プレポリマーおよびまたは樹脂(a)とモノマー(b)の配合割合は特に制限されるものではないが、好ましくは(a)10~80重量%、(b)20~90重量%となるような配合割合である。この配合割合で希釈ワニスを作製する場合においては、120℃以下でヒドロキノン、メトキシヒドロキノン等の熱

各種のアクリル酸エステル類またはメタクリル酸エステル類があり、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ラウリル、シクロヘキシル、フルフリル、テキラヒドロフルフリル等のエステルが挙げられ、あるいはカルビトールアクリレート、またはカルビトールメタクリレート、さらにフェノールまたはビスフェノールとエチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドとの付加反応で生成するポリエーテル類のアクリレートまたはメタクリレートなどが挙げられる。

またヒドロキシル基含有アクリレートまたはメタクリレートも好適に使用でき、例えば $\beta$ -ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレート、あるいは $\beta$ -ヒドロキシプロピルアクリレートまたはメタクリレートなど、また、スチレン、アクリロニトリルのような単量体も使用することができる。

本発明において、活性エネルギー線が紫外線である場合には、光増感剤(ラジカル重合開始剤)を添加する必要があるが、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 $\alpha$ -クロロベンゾイン、 $\alpha$

重合禁止剤を添加することが、ゲル化を防ぐために好ましい。

カップリング剤の添加量は、特に制限されるものではないが、好ましくは、インキに対し0.01~5重量%程度である。カップリング剤の添加により、インキの印刷適性は大幅に改善される。エッチングレジストインキ、ソルダーレジストインキまたはマスキングインキいずれにも通用できる。

活性エネルギー線硬化型インキとして上記希釈ワニスに染料、顔料を分散または溶解させるには、その方法は特に限定されることはなく、三本ロール、ボールミル等の常法の分散方法において行うことができる。また、有機、無機、体質顔料の他に、必要に応じて可塑剤、界面活性剤、消泡剤等を添加することができる。勿論、顔料を使用していないインキであってもよい。

本発明のインキは、平版または凸版印刷で印刷されるが、例えばウエットオフセット印刷、乾式平版印刷、樹脂凸版を使用したドライオフセット印刷等である。

なお、印刷方式として、ドライオフセット印刷で



は、平版印刷法と比べ皮膜の厚さを大きいものとすることができ、よりピンホール等のないエッチングやソルダーレジストとすることができ、活性エネルギー線硬化型インキを使用することにより高速化、無公害化を図るだけでなく、細線化に対応し得るものであり、生産の効率化を図れるものである。

さらに本発明では、マーキングの形成も、活性エネルギー線硬化型インキをドライオフセット印刷等で印刷することにより、より効率化を図ることもできる。すなわち、銅張り積層板に対し、切断、研磨、水洗、乾燥、エッチングレジストパターン形成、エッチングレジストパターンの除去、ソルダーレジストの形成、マーキングの形成、を連続して処理することができ、かつ高速化も図れる。なお、銅張り積層板に対する切断、研磨、水洗、乾燥は、インラインとせず、オフラインとすることもできる。

以下、実施例、比較例により本発明を説明する。例中「部」とは重量部を示す。

#### 実施例 1

##### エッチングレジストインキ

(a) スチレン/無水マレイン酸(当モル)共重合

り、均一なインキ皮膜が得られ、パターン再現性は良好であった。

80W/cmの高圧水銀灯3本を有する紫外線照射装置に12m/分の速度で通過させ紫外線照射をした。十分に乾燥硬化していた(指触乾燥性検査)。なお、線巾50μmの印刷部分でもパターン再現性は良好であった。なお、膜厚は約5μmであった。

次いで、塩化第二銅水溶液を銅張り積層板にスプレーし、非印刷部をエッチングした。水洗した後に、3重量%の水酸化ナトリウム水溶液をスプレーすることにより、レジストインキを除去した。こうして得られた配線板は、いずれの線巾でも良好であり、異常は認められなかった。なお、ピンホールなどの測定はルーゼックス(東洋インキ製造画像解析装置)で行った。

#### 実施例 2

実施例1で得られた配線板にソルダーレジストインキを以下のように形成した。

##### ソルダーレジストインキ

(a) エポキシアクリレート(昭和高分子㈱, SP-1509) 40部

体のヒドロキシエチルアクリレートのエステル化合物(酸価145) 40部

(b) トリメチロールプロパントリアクリレート 20部

(c) ラジカル重合開始剤(ベンゾフェノン+p-ジメチルアミノアセトフェノン) 10部

(d) 顔料(フタロシアニンブルー+体質顔料) 19.5部

(e) A1120(日本ユニカー製シランカップリング剤) 0.5部

(f) 2-ヒドロキシエチルアクリレート 10部

(a), (b), (c), (d)の混合物を三本ロールミルで練肉の際、(e)を徐々に滴下しながら、十分混練した。その後、(f)を投入し、粘度300ポイズのエッチングレジストインキを得た。

得られたインキを樹脂凸版を用い、印刷速度20枚/1分でドライオフセット印刷法により、線巾50μm, 100μm, 150μmの3種で銅張り積層板(厚さ1.6mm, 銅箔35μ)に印刷した。インキのローラ間、版—ブラシ間の流動性は良好であ

(b) MANDA(日本化薬㈱モノマー) 19部

(c) ラジカル重合開始剤(ベンゾフェノン+セイコールIPBM(星光化学㈱)) 8部

(d) 顔料(フタロシアニングリーン+タルク) 23部

(e) アルミキレートM(川研ファインケミカル㈱製カップリング剤) 0.5部

(f) MANDA 9.5部

(a), (b), (c), (d)の混合物を三本ロールミルで練肉の際、(e)を徐々に滴下しながら、十分混練した。その後、(f)を投入し、粘度150ポイズのソルダーレジストインキを得た。

得られたインキを樹脂凸版を用い、印刷速度15枚/分でドライオフセット印刷法により、銅張り積層板に印刷し、80W/cmの高圧水銀灯3本を有する紫外線照射装置に12m/分の速度で通過させ紫外線照射をした。インキのローラ間、版—ブラシ間の転移性は良好であり、均一なインキ皮膜が得られ、ピンホール等の発生は見られなかった。

ソルダーレジストの鉛筆硬度は7Hであり、トリクレンまたはアルカリ洗浄剤に2分浸漬しても剥が

Methacrylic  
Silicone  
acid

TMPTA

Phenanthroline

Pigment

Silane coupling agent

Acid  
Base

Al  
Curing Agent

れることがなく（耐薬品性良好）、半田耐熱性である260℃、10秒でも問題なく、基盤目密着性も100/100で良好であった。

### 実施例3

実施例2に続き、マーキングインキで印刷した。  
マーキングインキ

- |                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| (a) SP-1509                       | 25部 |
| (b) MANDA                         | 22部 |
| (c) ラジカル重合開始剤（ベンゾフェノン+セイコールIPBM）  | 8部  |
| (d) 顔料（酸化チタン）                     | 45部 |
| (e) テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート | 1部  |
| (f) MANDA                         | 9部  |

(a)、(b)、(c)、(d)の混合物を三本ロールミルで練肉の際、(e)を徐々に滴下しながら、十分混練した。その後、(f)を投入し、粘度300ポイズのマーキングインキを得た。

得られたインキを樹脂凸版を用い、印刷速度15枚/分でドライオフセット印刷法により、実施例2の配線板に印刷し、80W/cmの高圧水銀灯3本を

実施例1のエッチングレジストインキの(b)を、カルボキシル基含有メタクリレート（三菱レイヨン製アクリエステルHH）に代え、同様にインキ組成物とし、実施例1と同様に試験したところ実施例1とほぼ同様な良好な結果が得られた。

### 実施例7

実施例1のエッチングレジストインキにおいて、(a)、(b)成分を下記のものに代え、同様にインキ組成物を得た。

- |  |  |
|--|--|
| (a) ガムロジン300部を窒素ガス雰囲気下で加熱溶解させ、次いで無水マレイン酸45部を加え、マレイン化ガムロジンとした。次に、マレイン化ガムロジン100部にトリメチロールプロパントリアクリレート13部、ヒドロキシエチルアクリレート17部、ハイドロキノン0.1部、トリエチルアミン0.2部を加えて反応させて得られた、酸価152のプレポリマー |  |
| (b) アニロックスM-117（東亜合成化学工業製ノニルフェノールプロピレンオキサイド付加体アクリレート）  |  |

有する紫外線照射装置に32m/分の速度で通過させ紫外線照射をした。

得られたマーキングの鉛筆硬度は7Hであり、トリクレンまたはアルカリ洗浄剤に2分浸漬しても剥がれることがなく（耐薬品性良好）、半田耐熱性である260℃、10秒でも問題なく、基盤目密着性も100/100で良好であった。さらに、30cm離れたところからでも文字の視認ができた。

### 実施例4

実施例1のエッチングレジストインキを乾式平版印刷で2度刷り（重ね刷り）し、紫外線照射したところ、実施例1に比べ若干劣るが、実施例1に近い結果が得られた。なお、1度刷りでは実用にならなかった。

### 実施例5

実施例1の銅張り積層板の代りに、電解銅箔/ポリイミドまたは圧延銅箔/ポリイミドのフレキシブル銅張り積層板を使用し、他は実施例1と同様にして実施したところ、実施例1とほぼ同様な結果が得られた。

### 実施例6

上記インキ組成物により、実施例1と同様に試験したところ、実施例1とほぼ同様な良好な結果が得られた。

### 実施例8

実施例2のソルダーレジストインキとして、(b)のモノマーをトリメチロールプロパンアクリレートに変えたところ、実施例2とほぼ同様な結果が得られた。

### 実施例9

エッチングレジストインキ

- |  |      |
|--|------|
| (a) スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルコールによるハーフエステル化物（米国ARCO Chemical Co. 社製 SMA Resin） | 45部  |
| (b) トリメチロールプロパントリアクリレート  | 30部  |
| (c) 実施例1と同じ顔料  | 25部  |
| (d) A1120  | 0.5部 |
| (e) 2-ヒドロキシエチルアクリレート   | 10部  |

(a)、(b)、(c)の混合物を三本ロールミルで練肉の際、(d)を徐々に滴下しながら、十分

混練した。その後、(e)を投入し、粘度300ポイズのエッチングレジストインキを得た。

得られたインキ組成物を、実施例1と同じようにドライオフセット印刷し、カーテンビーム型電子線照射装置を用いて10Mradの照射をした。乾燥性、パターン再現性、エッチング耐性、アルカリ可溶性いずれも良好であった。

#### 比較例1～9

実施例1～9のインキで使用したカップリング剤を除いたインキを作成し、実施例1～9と同一の条件にて試験したところ、いずれもインキ流動性、ローラ間、版—ブラン間の転移性が劣り、得られたインキ皮膜も平滑性に欠け、一部ピンホール、アイホールの発生が生じた。

特許出願人

東洋インキ製造株式会社